

## Kinetik und Mechanismus der Diazotierung. V<sup>1</sup>.

Reaktion von Ammoniumion mit salpetriger Säure in stark salzsauren Lösungen.

Von

**H. Schmid<sup>2</sup> und R. Pfeifer.**

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Hochschule Wien<sup>3</sup> und dem Institute of Chemical Technology of the University Alexandria.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 29. Mai 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juni 1953.)

Es wurde das Geschwindigkeitsgesetz der Reaktion von Ammoniumion mit salpetriger Säure in salzsaurer Lösung der Konzentration 1 bis 8 Mol pro Liter untersucht und in Übereinstimmung mit dem von *H. Schmid* und *R. Pfeifer* im Jahre 1938 aufgestellten Zeitgesetz gefunden.

*H. Schmid* und *R. Pfeifer*<sup>4</sup> fanden, daß die Reaktion



durch Chlorion und Bromion katalysiert wird und daß das Zeitgesetz dieser Katalysen das gleiche ist, das *H. Schmid* und *G. Muhr* und

<sup>1</sup> Kinetik und Mechanismus der Diazotierung. IV: *H. Schmid* und *A. Wopmann*, Mh. Chem. **83**, 346 (1952). Folgende Veröffentlichungen, die die Kinetik der Diazotierung zum Gegenstande haben, sind als I bis III zu betrachten: I. *H. Schmid* und *G. Muhr*, Über den Mechanismus der Diazotierung, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 421 (1937). — II. *H. Schmid*, Über katalytisch-polare Stoffe, Z. Elektrochem. **43**, 626 (1937). — III. *H. Schmid*, Kinetische Methode der Substitution, ein Verfahren zur Ermittlung besonders kurzlebiger Zwischenstoffe, Atti X Congr. int. Chim., Roma, **II**, 484 (1938). —

<sup>2</sup> Derzeit University Alexandria, Ägypten.

<sup>3</sup> In diesem Institute wurde die Dissertation von *R. Pfeifer* 1937 bis 1939 durchgeführt.

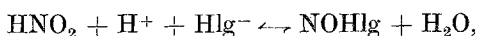
<sup>4</sup> Siehe 1, III.

V. Schubert<sup>5</sup> für die Chlorion- und Bromionkatalyse der aromatischen Diazotierung ermittelten. Demnach ergab sich folgende Geschwindigkeitsgleichung für die Halogenionkatalyse des Umsatzes zwischen Ammoniumion und salpetriger Säure:

$$\frac{d(N_2)}{dt} = k [NH_4^+] [HNO_2] [Hlg^-]. \quad (1)$$

Der Reaktionsmechanismus, der zu dieser Geschwindigkeitsgleichung führt, wurde von H. Schmid und A. Woppmann<sup>1</sup> auf Grund der zitierten Arbeiten von H. Schmid und Mitarbeitern im Sinne der Anschauung von L. P. Hammett und M. J. S. Dewar<sup>6</sup> diskutiert.

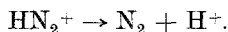
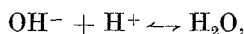
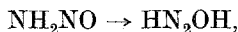
Das Reaktionsschema ist im vorliegenden Falle:



$$K_1 = \frac{a_{NOHlg} \cdot a_{H_2O}}{a_{HNO_2} \cdot a_{H^+} \cdot a_{Hlg^-}},$$



$$K_2 = \frac{a_{NH_3} \cdot a_{H^+}}{a_{NH_4^+}},$$



Bereits im Jahre 1938<sup>4</sup> wurden die Versuche bis zur ionalen Konzentration 8 veröffentlicht, die bei Variation der Konzentrationen von Ammoniumion, salpetriger Säure, Chlorion und Wasserstoffion bei konstanter ionaler Konzentration zur Geschwindigkeitsgleichung (1) führten. Die Versuchsergebnisse wurden in der Weise gewonnen, daß der Reaktionsfortschritt am Volumen des entwickelten Stickstoffs gemessen wurde. Nachdem Stickoxyd die Zersetzung der salpetrigen Säure außerordentlich hemmt<sup>8</sup>, wurde die Reaktionslösung in Stickoxydatmosphäre geschüttelt. Stickoxyd war in einem derartigen Ausmaße zugegen, daß der Stickoxyddruck durch die entwickelte Stickstoffmenge nicht wesentlich herabgesetzt wurde. Reaktionstemperatur

<sup>5</sup> Siehe I, I und I, II.

<sup>6</sup> L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, S. 294, New York and London, Mc Graw-Hill Book Company (1940). — M. J. S. Dewar, The Electronic Theory of Organic Chemistry, S. 181, Oxford, Clarendon Press (1949).

<sup>7</sup> NO<sup>+</sup> tritt in das Amin ein, während gleichzeitig ein Proton vom Amin an Wasser abgegeben wird.

<sup>8</sup> E. Abel und H. Schmid, Z. physik. Chem. **134**, 279 (1928).

war 25° C. Unter diesen Umständen ist salpetrige Säure bis zu 0,01 Mol pro Liter praktisch stabil. Diese Methode, die das erste Mal bei der Kinetik der Salpetrigsäurezersetzung<sup>8</sup> angewendet wurde, hat sich bei zahlreichen Salpetrigsäurereaktionen des Instituts für physikalische Chemie der technischen Hochschule in Wien<sup>9</sup> sehr gut bewährt<sup>10</sup>. Bei entsprechend hoher Schüttelgeschwindigkeit sind die kinetischen Meßresultate unabhängig von der Schüttelgeschwindigkeit; es ist dann die Gewähr gegeben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit und nicht die Geschwindigkeit der Stickstoffevasion aus der Lösung gemessen wurde<sup>11</sup>.

In der vorliegenden Publikation werden diejenigen Versuchsergebnisse veröffentlicht, die die Verfasser seinerzeit<sup>3</sup> bei hohen Salzsäurekonzentrationen gefunden haben.

Wie Abb. 1 zeigt<sup>12</sup>, geht die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration durch ein Maximum. Die Verfasser machten schon im Jahre 1939 für das Zustandekommen des Maximums das Nitrosylchlorid verantwortlich<sup>13</sup>, werteten aber die Versuchsergebnisse noch nicht aus, da eine von diesen Versuchen unabhängige Bestimmung des Gleichgewichtes zwischen Nitrosylchlorid, salpetriger Säure und Salzsäure damals nicht vorlag. Dieser Befund war der Anlaß zur photometrischen Bestimmung des Gleichgewichtes zwischen Nitrosylchlorid, salpetriger Säure und Salzsäure von *H. Schmid* und *A. Maschka*<sup>14</sup>.

Daß es zur Ausbildung eines Geschwindigkeitsmaximums kommt, ist im Zusammenhalt der Gl. (1) mit dem Nitrosylchloridgleichgewicht evident. Bei niedrigem Salzsäuregehalt bewirkt eine Vermehrung der Salzsäurekonzentration infolge der Vergrößerung der Chlorionkonzentration eine Geschwindigkeitssteigerung, bei höherem Salzsäuregehalt, bei dem das Gleichgewicht nahezu ganz auf Seite des Nitrosylchlorids liegt und die Konzentration der salpetrigen Säure klein ist, bewirkt eine

<sup>9</sup> Siehe *H. Schmid*, „Zwischenreaktionen“, Handbuch der Katalyse, Bd. II. Herausgegeben von *G. M. Schwab*. Springer-Verlag, Wien (1940).

<sup>10</sup> *A. Maschka* gibt in seiner Veröffentlichung im gleichen Hefte der Monatshefte lediglich eine ausführlichere Beschreibung dieser Methode. *A. Maschka* hat dem einen von uns (*H. Schmid*) die Manuskripte seiner beiden Arbeiten, welche unseren Mitteilungen V und VI folgen, in ihrer ursprünglichen Fassung zur Einsichtnahme übergeben.

<sup>11</sup> Siehe Zusammenstellung der Versuchsergebnisse: Vers. 6 bei Schüttelgeschwindigkeit 120 Stöße pro Min., Vers. 6a 124 Stöße pro Min., Vers. 16 180 Stöße pro Min.

<sup>12</sup> Entnommen aus der Dissertation von *R. Pfeifer*, Technische Hochschule Wien (1939).

<sup>13</sup> So heißt es in der Dissertation von *R. Pfeifer* (Anm. 12) auf S. 125: „Bei der Nachprüfung des Einflusses, den Salzsäure von noch höherer Konzentration  $[(Cl^-) = 8]$  ausübt, stellte sich heraus, daß die starke Reaktionsbeschleunigung wieder zurückgeht. Die Ursache dieser Störung ist offenbar in der Bildung von Nitrosylchlorid zu suchen.“

<sup>14</sup> *H. Schmid* und *A. Maschka*, *Z. physik. Chem., Abt. B* 49, 171 (1941).

weitere Erhöhung der Salzsäurekonzentration eine nur geringe Erhöhung der Chlorionkonzentration im Vergleich zu der großen Verminderung der Salpetrigsäurekonzentration infolge Bildung von Nitrosylchlorid und damit eine Verkleinerung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Auch nach dem eingangs zitierten Reaktionsmechanismus ist das Zustandekommen maximaler Reaktionsgeschwindigkeit leicht verständlich. Bei niedrigem Salzsäuregehalt überwiegt bei Vermehrung der

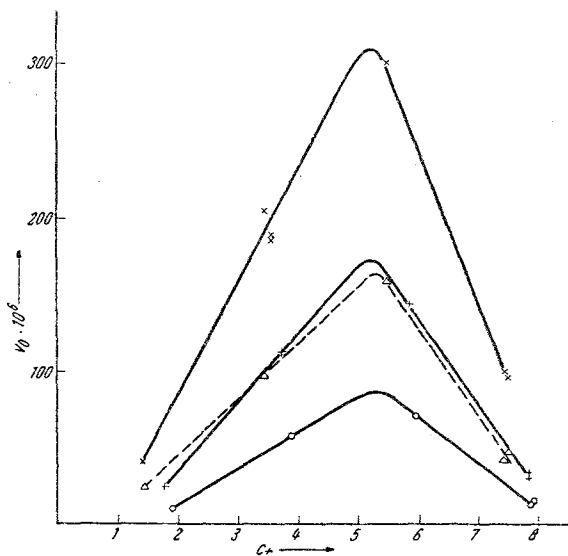
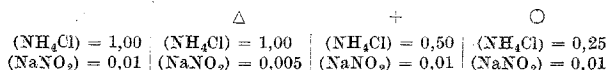


Abb. 1.



Salzsäurekonzentration die Zunahme des Nitrosylchloridgehaltes über die Abnahme der Konzentration des freien Ammoniaks, da die Konzentration des Nitrosylchlorids mit der Wasserstoffion- und Chlorionkonzentration ansteigt, während der Gehalt an freiem Ammoniak nur mit der Wasserstoffionkonzentration abnimmt. Bei hohem Salzsäuregehalt nimmt hingegen die Konzentration des Nitrosylchlorids bei weiterer Vermehrung des Salzsäuregehaltes infolge des nahezu gänzlichen Umsatzes der salpetrigen Säure zu Nitrosylchlorid nur mehr verschwindend zu, während die Konzentration des freien Ammoniaks durch Steigerung des Säuregehaltes nach wie vor stark abnimmt.

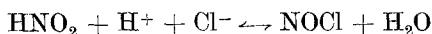
<sup>15</sup> Veröffentlichung dieser Arbeit erfolgt in nächster Zeit.

<sup>16</sup> Diplomarbeit von *J. Kund* an der Technischen Hochschule Wien, abgeschlossen am 18. XI. 1938.

Nach den Untersuchungen der Verfasser geht die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Glyciniumion und salpetriger Säure in salzsaurer Lösung in analoger Weise durch ein Maximum<sup>15</sup>. Des weiteren fanden *H. Schmid* und *J. Kund* im Jahre 1938<sup>16</sup>, daß die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Ammoniumion und salpetriger Säure in schwefelsaurer Lösung in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration durch ein Maximum geht. Auch die jetzt abgeschlossenen Untersuchungen von *H. Schmid* und *E. Hallaba*<sup>15</sup> über die Diazotierung des Anilins in salzsaurer und in schwefelsaurer Lösung zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Säurekonzentration ein Optimum aufweist. Ist es in salzsaurer Lösung das Nitrosylchlorid, so ist es natürlich in schwefelsaurer Lösung die Nitrosylschwefelsäure, die für das Zustandekommen maximaler Reaktionsgeschwindigkeit verantwortlich zu machen ist.

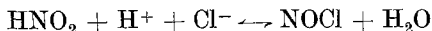
Die vorliegenden Versuchsergebnisse werden nun mit Hilfe des von *H. Schmid* und *A. Maschka* bestimmten Nitrosylchloridgleichgewichtes kinetisch ausgewertet.

*A. Maschka* wertet in seiner Veröffentlichung im gleichen Hefte seine kinetischen Meßergebnisse, die eine Reproduktion unserer im Jahre 1938 gewonnenen Resultate darstellen, in der Weise aus, daß er daraus die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



berechnet, die schon *H. Schmid* und *A. Maschka*<sup>14</sup> auf direktem Wege genau bestimmt haben.

Der von ihm angewendeten Methode liegt die Idee zugrunde, vorgelagerte Gleichgewichte aus kinetischen Daten zu berechnen, eine Idee, die *H. Schmid* in seiner Abhandlung „Thermodynamik der Zwischenreaktionen“<sup>17</sup> bereits im Jahre 1936 entwickelt hat. *H. Schmid* schreibt in dieser Abhandlung: „Die Konstante eines derartigen Gleichgewichtes kann auf rein kinetischem Weg ermittelt werden“ und diskutiert von diesem Gesichtspunkte aus ein einfaches Reaktionsschema. Bei der Reaktion zwischen Ammoniumion und salpetriger Säure in salzsaurer Lösung ist



vorgelagertes Gleichgewicht und NOCl Zwischensubstanz. Sobald der Gehalt an Nitrosylchlorid mit dem Gehalte an salpetriger Säure kommensurabel wird, wenn also die analytische Konzentration des Reaktionspartners nicht mehr identisch mit seiner wirklichen Konzentration ist, kann die Konzentration des Nitrosylchlorids und damit das Nitrosylchloridgleichgewicht aus der Reaktionsgeschwindigkeit berechnet

<sup>17</sup> *H. Schmid*, Z. Elektrochem. 42, 579 (1936).

werden. Ist eine direkte Messung des Gleichgewichtes — wie im Falle der Nitrosylchloridbildung aus salpetriger Säure und Salzsäure — möglich, so wird man schon im Hinblick auf die Genauigkeit zur direkten Ermittlung des Gleichgewichtes greifen.

Die kinetisch ausgewerteten Versuchsergebnisse sind in den nachfolgenden 5 Tabellen wiedergegeben.

In diesen bedeuten die rundgeklammerten Symbole die analytischen Konzentrationen, die eckiggeklammerten die wirklichen Konzentrationen in Molen pro Liter Lösung,  $j$  die ionale Konzentration, wobei die Konzentrationen der Ionen pro Liter Lösung eingesetzt sind.  $v_0$  ist die durch Extrapolation auf die Zeit 0 ermittelte Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion in Molen entwickelten Stickstoffs pro Liter Lösung pro Min. bei der Reaktionstemperatur 25° C.  $c_{\pm}$  bedeutet  $\sqrt{[\text{H}^+][\text{Cl}^-]}$ ,  $m_{\pm}$  die Molalität der Salzsäure in Molen pro 1000 g Wasser, die  $c_{\pm}$  Molen Salzsäure pro Liter Lösung entspricht.  $\gamma$  ist der Aktivitätskoeffizient der Salzsäure<sup>18</sup> von der Molalität  $m_{\pm}$ ,  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  die Aktivität des Wassers<sup>18</sup>,  $[\text{HNO}_2]$  die wirkliche Konzentration der salpetrigen Säure, die im Gleichgewichte mit Nitrosylchlorid, Wasserstoffion und Chlorion steht.

Vers. 18 wird als Beispiel für die Berechnung der wirklichen Konzentration der salpetrigen Säure im nachfolgenden erläutert:

Die bei hoher Salzsäurekonzentration im Anfange der Reaktion entwickelte Gasmenge setzt sich aus der durch die Reaktion entwickelten Stickstoffmenge und der Nitrosylchloridgasmenge zusammen, die mit dem Nitrosylchlorid in der Lösung im Gleichgewichte steht.

Zunahme des Gasvolumens in den ersten 5 Min. 10,1 ccm bei 20,3° C und Gasdruck 744 mm Hg, daher entwickelte Gasmenge:  $413 \cdot 10^{-6}$  Mole.

Stickstoffentwicklung pro 5 Min. aus 200 ccm Lösung durch Extrapolation auf die Zeit  $t = 0$  gewonnen:  $145 \cdot 10^{-6}$  Mole. Daher Nitrosylchloridgas entwickelt pro 200 ccm Lösung:  $268 \cdot 10^{-6}$  Mole. Nitrosylchloridgas entwickelt pro Liter Lösung:  $1340 \cdot 10^{-6}$  Mole. Analytische Konzentration der salpetrigen Säure in Lösung ursprünglich

$$(\text{HNO}_2) = 1,00 \cdot 10^{-2}.$$

Nach Einstellung des Nitrosylchloridgleichgewichtes zwischen Gasraum und Lösung

$$(\text{HNO}_2)_{\text{corr}} = 1,00 \cdot 10^{-2} - 0,134 \cdot 10^{-2} = 0,866 \cdot 10^{-2}.$$

Aus der Beziehung

$$(\text{HNO}_2)_{\text{corr}} = [\text{HNO}_2] + [\text{NOCl}]$$

und dem von *H. Schmid* und *A. Maschka* bestimmten Gleichgewicht bei 25° C:

<sup>18</sup> *M. Randall* und *L. E. Young*, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 989 (1928).

$$\frac{[\text{HNO}_2] a_{\text{HCl}}}{[\text{NOCl}] a_{\text{H}_2\text{O}}} = 880^{19}$$

errechnet sich die wirkliche Konzentration der salpetrigen Säure

$$[\text{HNO}_2] = \frac{880 (\text{HNO}_2)_{\text{corr}} a_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma^2 m_{\pm}^2 + 880 a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{880 \cdot 0,866 \cdot 10^{-2} \cdot 0,628}{3,9^2 \cdot 6,64^2 + 880 \cdot 0,628} = 0,0039.$$

Für die Aktivität der Salzsäure wird die der Salzsäure von der Konzentration  $c_{\pm} = \sqrt{[\text{H}^+][\text{Cl}^-]}$  eingesetzt<sup>20</sup>.

Da bei den vorliegenden Versuchen der Gasraum des Schüttelgefäßes 570 ccm war, ergab sich für den Vers. 18 der Partialdruck des Nitrosylchloridgas zu

$$p = \frac{268 \cdot 10^{-6} \cdot 0,082 \cdot 298}{0,57} = 0,0115$$

und damit der *Henry*sche Koeffizient

$$\kappa = \frac{0,0115}{0,00476} = 2,42.$$

*H. Schmid* und *K. Ableidinger*<sup>21</sup> fanden für den *Henry*schen Koeffizienten des Nitrosylchlorids bei 5 n HCl 2,36 und für 7 n HCl 2,43.

Für die Berechnung zweier nachfolgend veröffentlichter Versuche von *A. Maschka* von gleicher ionaler Konzentration wie Vers. 18, bei denen Salzsäure teilweise durch Lithiumchlorid ersetzt wurde, verwendeten wir denselben *Henry*schen Koeffizienten für Nitrosylchlorid.

Zunächst berechneten wir die Konzentration der salpetrigen Säure ohne Berücksichtigung der Verteilung des Nitrosylchlorids zwischen Gasraum und Lösung nach der obigen Beziehung:

$$[\text{HNO}_2]_1 = \frac{880 (\text{HNO}_2) a_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma^2 m_{\pm}^2 + 880 a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{880 \cdot 0,01 \cdot 0,67}{3,34^2 \cdot 4,63^2 + 880 \cdot 0,67} = 0,00713.$$

Der Aktivitätskoeffizient der Salzsäure in Salzsäure-Lithiumchlorid-Mischungen findet sich in der Veröffentlichung von *J. E. Hawkins*<sup>22</sup>. In vorliegendem Falle ist die Summe der Mole Salzsäure und Lithiumchlorid pro Liter 5,35. Es wird die Annahme gemacht, daß diesem Betrag eine Molalität 6,03 pro 1000 g Wasser entspricht, ebenso wie Salzsäure von der Konzentration 5,35 eine Molalität von 6,03 hat. Es

<sup>19</sup> Wie die Verfasser darlegten, kann an Stelle des Aktivitätsquotienten  $\frac{a_{\text{HNO}_2}}{a_{\text{NOCl}}}$  der Konzentrationsquotient  $\frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{NOCl}]}$  gesetzt werden.

<sup>20</sup> Ein wesentlicher Einfluß des Ammoniumions in den verwendeten Konzentrationen auf die Aktivität der Salzsäure ist aus den gewonnenen Versuchsergebnissen nicht zu ersehen.

<sup>21</sup> Siehe *H. Schmid* und *G. Lukk*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 2030 (1942) und Dissertation *K. Ableidinger*, Technische Hochschule Wien (1941). Veröffentlichung erfolgt später.

<sup>22</sup> *J. E. Hawkins*, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 4480 (1932).

Tabelle

Versuchsnummer	(NH <sub>4</sub> Cl)	(NaNO <sub>2</sub> )	(HCl)	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ]	[H <sup>+</sup> ]	<i>j</i>	<i>v</i> <sub>0</sub> · 10 <sup>6</sup>
30	0,25	0,0100	1,76	0,25	2,01	1,75	4,0	10,5
29	0,50	0,0100	1,53	0,50	2,03	1,52	4,0	24
1a	1,00	0,0100	1,02	1,00	2,02	1,01	4,0	41
3	1,00	0,0050	1,02	1,00	2,02	1,02	4,0	24
27	0,25	0,0100	3,73	0,25	3,98	3,72	8,0	59
26	0,50	0,0100	3,48	0,50	3,98	3,47	8,0	113
6	1,00	0,0100	3,06	1,00	4,06	3,05	8,1	189
6a	1,00	0,0100	2,96	1,00	3,96	2,95	7,9	205
16 <sup>23</sup>	1,00	0,0100	3,06	1,00	4,06	3,05	8,1	196
28	1,00	0,0050	2,98	1,00	3,98	2,97	8,0	98
19	0,25	0,0100	5,78	0,25	6,03	5,77	12,0	72
18	0,50	0,0100	5,60	0,50	6,10	5,59	12,2	145
17	1,00	0,0100	4,97	1,00	5,97	4,96	11,9	302
20	1,00	0,0050	4,97	1,00	5,97	4,97	11,9	160
24	0,25	0,0100	7,74	0,25	7,99	7,73	16,0	13,5
24a	0,25	0,0100	7,78	0,25	8,03	7,77	16,0	15
23	0,50	0,0100	7,55	0,50	8,05	7,54	16,1	33
23a	0,50	0,0100	7,55	0,50	8,05	7,54	16,1	30
22	1,00	0,0100	6,94	1,00	7,94	6,93	15,9	100
22a	1,00	0,0100	7,00	1,00	8,00	6,99	16,0	97
25	1,00	0,0050	6,94	1,00	7,94	6,94	15,9	42
25a	1,00	0,0050	7,00	1,00	8,00	7,00	16,0	48

Tabelle 2.

Versuchsnummer	(NH <sub>4</sub> Cl)	(NaNO <sub>2</sub> )	(HCl)	(NaCl)	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ]	[H <sup>+</sup> ]	[Na <sup>+</sup> ]	<i>j</i>	<i>v</i> <sub>0</sub> · 10 <sup>6</sup>
1a	1,00	0,0100	1,02	—	1,00	2,02	1,01	0,01	4,0	41
4	1,00	0,0100	0,102	0,90	1,00	2,00	0,092	0,91	4,0	41
5	0,50	0,0100	1,02	0,50	0,50	2,02	1,01	0,50	4,0	21

Tabelle

Versuchsnummer	(NH <sub>4</sub> Cl)	(NaNO <sub>2</sub> )	(HCl)	(LiCl)	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ]	[H <sup>+</sup> ]	[Na <sup>+</sup> ]	[Li <sup>+</sup> ]	<i>j</i>
18	0,50	0,0100	5,60	—	0,50	6,10	5,59	0,01	—	12,2
44	0,50	0,0100	3,10	2,25	0,50	5,85	3,1	0,01	2,25	11,7
(Maschka) 39	0,50	0,0100	3,11	2,68	0,50	6,29	3,1	0,01	2,68	12,6

<sup>23</sup> Schüttelgeschwindigkeit 180 Stöße pro Min., übrige Versuche Schüttelgeschwindigkeit 120 Stöße pro Min. Schüttelgefäß 770 ccm, Volumen der Lösung 200 ccm.



I.

$c_{\pm}$	$m_{\pm}$	$\gamma$	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	$(\text{HNO}_2)_{\text{corr}}$	$[\text{HNO}_2]$	$k = \frac{v_0 a_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{NH}_4^+][\text{Cl}^-][\text{HNO}_2]}$
1,88	1,96	1,0	0,921	—	0,0100	0,0019
1,76	1,83	0,98	0,926	—	0,0100	0,0022
1,43	1,48	0,90	0,942	—	0,0100	0,0019
1,43	1,48	0,90	0,942	—	0,0050	0,0022
3,84	4,16	1,86	0,793	—	0,00914	0,0051
3,72	4,02	1,78	0,802	—	0,00928	0,0049
3,52	3,78	1,66	0,817	—	0,00945	0,0040
3,42	3,67	1,60	0,823	—	0,00955	0,0045
3,52	3,78	1,66	0,817	—	0,00945	0,0042
3,45	3,70	1,62	0,822	—	0,00475	0,0043
5,90	6,75	4,04	0,620	0,00857	0,00362	0,0082
5,83	6,64	3,9	0,628	0,00866	0,0039	0,0077
5,44	6,16	3,38	0,661	0,00905	0,00518	0,0065
5,44	6,15	3,37	0,663	0,0047	0,00273	0,0065
7,85	9,38	8,9	0,450	0,00897	0,00048	0,0063
7,9	9,46	9,1	0,446	0,00904	0,00046	0,0073
7,79	9,31	8,72	0,455	0,00896	0,00051	0,0073
7,79	9,31	8,72	0,455	0,00892	0,00051	0,0067
7,41	8,79	7,48	0,485	0,00836	0,00075	0,0081
7,46	8,84	7,6	0,482	0,00964	0,00083	0,0070
7,42	8,80	7,5	0,48	0,00446	0,00039	0,0065
7,48	8,88	7,68	0,479	0,00498	0,00042	0,0069

wird also der Aktivitätskoeffizient der Salzsäure der Tabelle von *Hawkins* für die Gesamtmolalität 6 entnommen. Die Aktivität des Wassers wird der einer salzsauren Lösung von der Molalität 6,03 gleichgesetzt.

Die weitere Berechnung ergibt

$$[\text{NOCl}]_{\text{I}} = 0,01 - 0,00713 = 0,00287,$$

$$p_{\text{NOCl}} = 2,42 \cdot 0,00287 = 0,00695.$$

3.

$v_0 \cdot 10^6$	$c_{\pm}$	$m_{\pm}$	$\gamma$	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	$(\text{HNO}_2)_{\text{corr}}$	$[\text{HNO}_2]$	$\frac{v_0 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{NH}_4^+][\text{Cl}^-][\text{HNO}_2]}$
145	5,83	6,64	3,9	0,628	0,00866	0,0039	0,0077
193	4,25	4,63	3,34	0,67	0,00898	0,00638	0,0069
214	4,41	4,80	3,86	0,63	0,00871	0,00539	0,0079

Bei vorliegendem Versuch war das Volumen der Lösung 100 ccm, das des Gasraumes 400 ccm, daher errechnen sich die Mole Nitrosylchlorid im Gasraume

Tabelle

Versuchsnummer	(NH <sub>4</sub> Cl)	(NaNO <sub>2</sub> )	(HCl)	(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	(Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ]
15	1,00	0,0100	1,02	1,02	1,00	1,00	2,02
6	1,00	0,0100	3,06	—	—	1,00	4,06

$$n = \frac{0,00695 \cdot 0,4}{0,082 \cdot 298} = 1,14 \cdot 10^{-4}.$$

Mithin ergibt sich unter Berücksichtigung des Abwanderns von Nitrosylchlorid in den Gasraum

$$(\text{HNO}_2)_{\text{corr 1}} = 0,00886,$$

$$[\text{HNO}_2]_2 = \frac{880 \cdot 0,00886 \cdot 0,67}{3,34^2 \cdot 4,63^2 + 880 \cdot 0,67} = 0,0063,$$

$$[\text{NOCl}]_2 = 0,00256.$$

Ein nochmaliger analoger Rechengang ergibt

$$(\text{HNO}_2)_{\text{corr}} = 0,00898,$$

$$[\text{HNO}_2] = 0,00638.$$

Bei dem 2. Salzsäure-Lithiumchlorid-Versuch wurde der Aktivitätskoeffizient der Salzsäure des Elektrolytgemisches dem der Salzsäure gleichgesetzt, deren Konzentration die Summe der Konzentrationen von Salzsäure und Lithiumchlorid des Elektrolytgemisches ist. Es wurde also der Aktivitätskoeffizient der Salzsäure von der Konzentration 5,79 bzw. von der Molalität 6,6 in die Berechnung eingesetzt. Daß diese Annahme näherungsweise zutrifft, ist aus der Veröffentlichung von *Hawkins* ersichtlich, wo die Aktivitätskoeffizienten der Salzsäure in Salzsäure-Lithiumchlorid-Mischungen bis zur Gesamtmolalität 6 verzeichnet sind.

Wie insbesondere die Vers. 1a und 15 zeigen, ist die Reaktionsgeschwindigkeit von der ionalen Konzentration beträchtlich abhängig. Bei Vermehrung der ionalen Konzentration von 4 auf 8 steigt die Reaktionsgeschwindigkeit auf das Doppelte. Die Variation der ionalen Konzentration bei gleichen Konzentrationen von Ammoniumion, Chlorion, Wasserstoffion und salpetriger Säure wurde mit Hilfe von Natriumbisulfat ermöglicht. Vers. 2 zeigt im Vergleich zu 1a, daß Bisulfat allein von der Konzentration 2 keinen nennenswerten Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, daß also Bisulfat bis zu dieser Konzentration zur Variation der ionalen Konzentration geeignet ist. Bei höheren Konzentrationen von Schwefelsäure (Wasserstoffion und Bisulfation)

4.

[H <sup>+</sup> ]	[HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	[Na <sup>+</sup> ]	<i>j</i>	<i>v</i> <sub>0</sub> · 10 <sup>6</sup>	<i>a</i> <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	$\frac{v_0 \cdot a_{H_2O}}{[NH_4^+][Cl^-][HNO_2]}$ <sup>24</sup>
1,03	2,02	2,01	8,0	86	0,817	0,0035
3,05	—	0,01	8,1	189	0,817	0,0038

Tabelle 5.

Versuchsnummer	((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	(NaNO <sub>2</sub> )	(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]	[H <sup>+</sup> ]	[HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]	<i>j</i>	<i>v</i> <sub>0</sub> · 10 <sup>6</sup>
2	0,500	0,0100	1,53	1,00	1,02	2,03	4,06	1,7
31	0,500	0,0100	7,32	1,00	6,81	7,82	15,6	41

tritt hingegen, wie Vers. 31 zeigt, die Reaktion des Ammoniaks mit Nitrosylschwefelsäure<sup>25</sup> stark in Erscheinung.

Da die Reaktionsgeschwindigkeit von der ionalen Konzentration stark abhängig ist, darf der Einfluß der Konzentrationen der einzelnen Reaktionspartner auf die Reaktionsgeschwindigkeit nur bei gleicher ionaler Konzentration ermittelt werden. In Tabelle 1 werden für verschiedene Niveaus der ionalen Konzentration (4 bis 16) die Konzentrationen der Reaktionspartner Ammoniumion und salpetrige Säure variiert. Da der Term

$$\frac{v_0 \cdot a_{H_2O}}{[NH_4^+][Cl^-][HNO_2]}$$

in der letzten Kolumne der Tabelle 1 bei Variation der Konzentrationen von Ammoniumion und salpetrige Säure konstant ist, ist die Reaktionsgeschwindigkeit im ganzen untersuchten Konzentrationsbereiche proportional der Konzentration des Ammoniumions und der salpetrigen Säure.

Aus Tabelle 2 ist außer der Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Ammoniumionkonzentration die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Wasserstoffionkonzentration zu sehen. Tabelle 3, in der die zwei oben (S. 835) erwähnten Versuche von A. Maschka aufgenommen wurden, zeigt an der Konstanz des Terms

$$\frac{v_0 \cdot a_{H_2O}}{[NH_4^+][Cl^-][HNO_2]}$$

bei Variation der Wasserstoffionkonzentration, daß auch bei hohem Salzsäuregehalt, bei dem das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit

<sup>24</sup> Bei den Versuchen der Tabelle 4 ist (HNO<sub>2</sub>) annähernd [HNO<sub>2</sub>].

<sup>25</sup> In Analogie zu dem eingangs aufgestellten Reaktionsmechanismus mit Nitrosylchlorid, wobei Nitrosylschwefelsäure an Stelle des Nitrosylchlorids gesetzt wird.

erreicht ist, die Reaktionsgeschwindigkeit *unabhängig* von der Wasserstoffionkonzentration ist. Die Vermutung von *A. Maschka*, daß eine Wasserstoffionkatalyse vorliegt, trifft also nicht zu. *A. Maschka* hat eben Wasserstoffion und Chlorion nicht einzeln variiert.

Tabelle 4 gibt im Zusammenhalt mit dem vorausgehenden Resultat Aufschluß, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Chlorionkonzentration ist.

Wie die Tabellen zeigen, ist der Term

$$\frac{v_0 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{NH}_4^+][\text{Cl}^-][\text{HNO}_2]}$$

bei konstanter ionaler Konzentration konstant. Der Term entspricht dem eingangs erläuterten Reaktionsmechanismus, der im Sinne der *Brönstedtschen* Theorie über die Einführung der Aktivitätskoeffizienten in die Geschwindigkeitsgleichung zu der Beziehung

$$k = \frac{v_0 a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{NH}_4^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} [\text{HNO}_2]}$$

führt. Daß der Term

$$\frac{v_0 a_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{NH}_4^+][\text{Cl}^-][\text{HNO}_2]}$$

bei Steigerung der Salzsäurekonzentration von zirka 1 bis 8 um mehr als das Dreifache steigt, ist offenbar auf die Vergrößerung des Aktivitätskoeffizienten des Ammoniumchlorids<sup>26</sup> in salzsaurer Lösung mit steigendem Salzsäuregehalte zurückzuführen.

#### Zusammenfassung.

1. Die von *H. Schmid* und *R. Pfeifer* im Jahre 1938 gewonnenen Versuchsergebnisse der Reaktion von Ammoniumion mit salpetriger Säure in Salzsäurelösungen der Konzentrationen 1 bis 8 Mol pro Liter wurden mit Hilfe des von *H. Schmid* und *A. Maschka* gemessenen Nitrosylchloridgleichgewichtes und der von *H. Schmid* und *K. Ableidinger* gemessenen Verteilung des Nitrosylchlorids zwischen Gasraum und Lösung kinetisch ausgewertet.

2. Die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration geht durch ein Maximum.

3. Noch unveröffentlichte Versuche von *H. Schmid* und Mitarbeitern (*R. Pfeifer*, *J. Kund* und *Hallaba*) über die Reaktion zwischen Glyciniumion und salpetriger Säure in salzsaurer Lösung, über die Reaktion zwischen Ammoniumion und salpetriger Säure in schwefelsaurer Lösung, über die Diazotierung von Anilin in salzsaurer und schwefelsaurer Lösung zeigen,

<sup>26</sup> Bezogen auf Konzentrationen.

daß auch bei diesen chemischen Umsätzen die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Säurekonzentration durch ein Maximum geht.

4. Das Zustandekommen des Maximums wird aus der Geschwindigkeitsgleichung und dem Reaktionsmechanismus im Zusammenhalt mit dem Nitrosylchloridgleichgewicht (bzw. Nitrosylschwefelsäuregleichgewicht) erklärt.

5. Als Geschwindigkeitsgesetz ergab sich innerhalb des ganzen Salzsäurebereiches

$$\frac{d(\text{N}_2)}{dt} = \frac{k a_{\text{NH}_4^+} a_{\text{Cl}^-} [\text{HNO}_2]}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

6. Das Zeitgesetz entspricht dem Geschwindigkeitsgesetze, das *H. Schmid* und *R. Pfeifer* für niedrigere Salzsäure und Bromwasserstoffsäure-Konzentrationen im Jahre 1938 veröffentlichten und dem Geschwindigkeitsgesetze, das *H. Schmid*, *G. Muhr* und *V. Schubert* für die Chlorion- und Bromionkatalyse der Diazotierung von Anilin im Jahre 1937 aufstellten.

7. Der Reaktionsmechanismus ist auch in dem hohen Salzsäurebereich der gleiche wie der, den *H. Schmid* und *A. Woppmann* im Sinne der Anschauung von *L. P. Hammett* und *M. J. S. Dewar* für die Halogenionkatalyse der aromatischen, aliphatischen und anorganischen Diazotierung veröffentlichten.